



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B01J 2/14, C01F 5/02 C04B 35/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/04111</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. März 1992 (19.03.92)</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT91/00096</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. August 1991 (27.08.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 1815/90 5. September 1990 (05.09.90) AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VEIT-SCHER MAGNESITWERKE-ACTIEN-GESELLSCHAFT [AT/AT]; Schuberting 10-12, A-1010 Wien (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GRILL, Michael [AT/IT]; Via Mascalucia, 5, I-96100 Siracusa (IT). DEUTSCH, Josef [AT/AT]; Gösserstraße 81a, A-8700 Leoben (AT).</p> <p>(74) Anwälte: SONN, Helmut usw. ; Riemergasse 14, A-1010 Wien (AT).</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </div> </div>		

(54) Title: **PROCESS FOR PRODUCING SINTERED MAGNESIA**

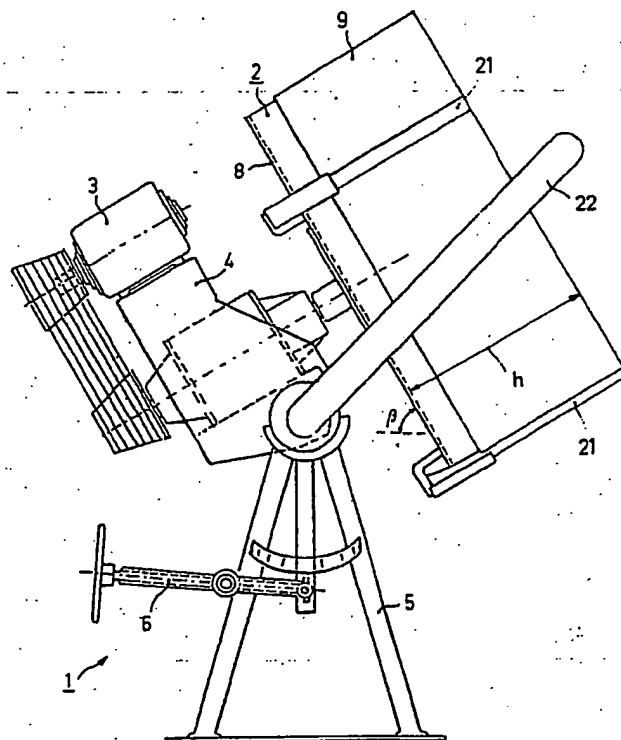
(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SINTERMAGNESIA**

(57) Abstract

Process for producing coarse-grained sintered magnesia. The starting substance is an active, reactive, powdered magnesium oxide with a grain size of under 0.15 mm from which constructive granulation on a granulating plate (9) with a material throughput of under 250 kg MgO/m² per unit plate area and hour forms green bodies which are then subjected to sintering at high temperature.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von grobkörniger Sintermagnesia. Es wird von einem aktiven, reaktionsfähigen pulverförmigen Magnesiumoxid mit einer Korngröße < 0,15 mm ausgegangen und aus diesem Magnesiumoxid werden durch Aufbaugranulation auf einem Granulierteller (9) bei einem Materialdurchsatz von weniger als 250 kg MgO/m² Tellerfläche und Stunde Grünkörper gebildet, welche danach einem Sinterbrand bei hoher Temperatur unterworfen werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

⁺ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von Sintermagnesia

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von grobkörniger Sintermagnesia, bei dem von einem pulverförmigen Magnesiumoxid ausgegangen wird, dieses zu Grünkörpern verarbeitet wird und die Grünkörper einem Sinterbrand bei hoher Temperatur unterworfen werden.

Um bei Produkten aus Sintermagnesia die gewünschte Hochtemperaturbeständigkeit zu erhalten, ist das Erzielen einer ausreichend hohen Dichte der Sintermagnesia, welche üblicherweise kurz "Sinter" genannt wird, erforderlich. In der Regel wird eine Rohdichte der Sintermagnesia von $3,3 \text{ g/cm}^3$ als Mindestwert angesehen, aber man strebt danach, über $3,4 \text{ g/cm}^3$ liegende Rohdichten zu erzielen. Um diesem Ziel entsprechen zu können, müssen die der Sinterbehandlung bei hoher Temperatur, bei der ein Totbrennen des Materials erfolgt, zu unterwerfenden Grünkörper bereits eine ausreichend hohe Dichte von mindestens etwa $1,7 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise aber von mehr als $2,3 \text{ g/cm}^3$, und eine zu beträchtlicher Verdichtung beim Glühbrand tendierende Struktur aufweisen. Um solche Grünkörper zu bilden, hat man bisher Magnesiumoxid mittels mechanischer Pressen verdichtet, wobei insbesondere sogenannte Walzenbrikettpressen für dieses Verdichten verwendet worden sind. Der Einsatz mechanischer Pressen zur Bildung von Grünkörpern, deren Dichte den vorerwähnten Anforderungen genügt, erfordert aber einen verhältnismäßig großen Investitionsaufwand und im Betrieb den Einsatz beträchtlicher Energiemengen, weil zum Kompaktieren des pulverförmigen Magnesiumoxids sehr große Kräfte angewendet werden müssen. Trotz der Anwendung hoher Kräfte hat aber ein verhältnismäßig großer Anteil der von den Pressen gelieferten Grünkörper eine zu geringe mechanische Festigkeit. Solche Grünkörper zerfallen bei der an das Pressen anschließenden Manipulation und man muß zur Aufarbeitung des in diesen Grünkörpern enthalten gewesenen Materials dieses Material absieben und einer neuerlichen Verpressung unterwerfen, wodurch sich eine erhebliche Erhöhung des für das Ver-

- 2 -

pressen erforderlichen Energieaufwandes und eine entsprechende Verminderung der Produktionsleistung der Pressen ergibt, da ja ein beträchtlicher Teil des zu verarbeitenden Magnesiumoxids mehrmals kompaktiert werden muß.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren eingangs erwähnter Art zu schaffen, welches mit wesentlich geringerem Investitions- und Betriebsenergieaufwand als die vorerwähnte bekannte Technik die Herstellung einer ausreichend dicht gebrannten grobkörnigen Sintermagnesia ermöglicht. Das erfindungsgemäße Verfahren eingangs erwähnter Art ist dadurch gekennzeichnet, daß aus einem aktiven reaktionsfähigen pulverförmigen Magnesiumoxid mit einer Korngröße $< 0,15$ mm durch Aufbaugranulation auf einem Granulierteller bei einem Materialdurchsatz von weniger als 250 kg MgO/m^2 Tellerfläche und Stunde die Grünkörper, welche einem Sinterbrand unterworfen werden, gebildet werden. Ein solches reaktionsfähiges Magnesiumoxid ist z.B. "kaustisch" gebrannte Magnesia.

Vorzugsweise wird gemahlenes kaustisches Magnesiumoxid, welches eine Korngrößenverteilung aufweist, bei der 90 % des Materials kleiner als 0,1 mm sind, zu den Grünkörpern verarbeitet. Dies ist auch aus wirtschaftlicher Sicht besonders günstig, weil kaustisches Magnesiumoxid dieser Korngröße in der Regel zu günstigen Bedingungen zur Verfügung gestellt werden kann.

Durch die erfindungsgemäße Ausbildung eines Verfahrens hier in Rede stehender Art kann der vorstehend genannten Zielsetzung gut entsprochen werden. Die Aufbaugranulation auf einem Granulierteller kann mit verhältnismäßig geringer Antriebsleistung durchgeführt werden und ermöglicht bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen die Bildung von Grünkörpern mit einer, wie vorstehend erwähnt, hinreichend hohen Dichte.

Es kann dabei erwähnt werden, daß der Einsatz der Aufbaugranulation zur Kornvergrößerung feinkörniger Substanzen auf verschiedenen Gebieten der Technik bekannt ist, wie z.B. bei der Behandlung von Zementrohmehl oder bei der Behandlung von feinkörnigen Eisenerzen. Üblicherweise wird bei diesen be-

- 3 -

kannten Techniken, bei denen eine Aufbaugranulation vorgesehen wird, bei der Verwendung von Granuliertellern ein Materialdurchsatz vorgesehen, der zwischen 1 und 8 Tonnen/m² Tellerfläche und Stunde liegt. Es ist praktisch nicht möglich, mit einer solchen bekannten Technik pulverförmiges Magnesiumoxid zu Grünkörpern zu agglomerieren, welche eine hinreichende Dichte haben, daß sie bei einem nachfolgenden Sinterbrand bei hoher Temperatur eine ausreichende weitere Verdichtung erfahren. Erst das beim erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehene Abgehen von Parametern, welche die bisher übliche Granulation charakterisieren, und zwar insbesondere ein Abgehen vom bisher üblichen Materialdurchsatz, gibt beim erfindungsgemäßen Verfahren die Möglichkeit, auf einfache Weise Grünkörper zu erzielen, welche eine Dichte und Festigkeit aufweisen, die ein problemloses Durchführen des nachfolgenden Sinterbrandes bei hoher Temperatur erlauben und dabei eine weitere wesentliche Verdichtung im Zuge dieses Hochtemperaturbrandes erzielen lassen.

Der Einsatz der auf einem Granulierteller durchzuführenden Aufbaugranulation bietet auch den weiteren Vorteil einer selbsttätig arbeitenden Größenklassierung der zum Austrag aus dem Granulierteller kommenden Granalien dahingehend, daß nur die größten Granalien, die sich jeweils im Granulierteller befinden, ausgetragen werden, während kleinere Granalien, solange sie noch im Granulierteller sind, laufend an Größe zunehmen. Die Austragung der im Granulierteller gebildeten Grünkörper aus dem Granulierteller erfolgt durch den bei einem solchen Granulierteller vorgesehenen Aufbau selbsttätig; ein solcher Granulierteller ist eine zylindrische Schüssel mit einem vom Rand des Tellerbodens aufragenden Bord, und es ist diese Schüssel um eine zentrisch im Schüsselboden angeordnete Achse drehbar gelagert. Die durch den Tellerboden gelegte Ebene verläuft unter einem Winkel von etwa 40 bis 70° zur Horizontalen geneigt. Das zu agglomerierende Material wird zusammen mit einem Bindemittel fortlaufend in diesen Teller eingetragen und gelangt zunächst wegen der Sortierwirkung des Tellers in den Bereich der tiefsten Stelle des Tellers. Durch

- 4 -

die Drehung des Tellers agglomeriert das eingetragene Material zu nach und nach immer größer werdenden Körpern, welche mit zunehmender Größe im Teller nach oben steigen und schließlich über den Rand des Bordes hinweg ausgetragen werden. So verlassen die jeweils größten Granalien den Granulierteller am Überlauf, während das Feingut an der tiefsten Stelle des Feststoffbettes im Granulierteller so lange verbleibt, bis es in Granalien eingebaut wird. So werden ausschließlich gut geformte Granalien, welche beim vorliegenden Verfahren auch eine gute Festigkeit haben, aus dem Granulierteller ausgetragen, wobei praktisch kein Feinmaterial mitgerissen wird.

Im Interesse einer möglichst hohen Dichte der beim erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Granalien, die die Grünkörper bilden, sieht man beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise vor, daß der Materialdurchsatz (je nach Korngröße) zwischen 35 und 220 kg/m² Tellerfläche und Stunde gehalten wird. Hat das zu verarbeitende pulverförmige Magnesiumoxid eine verhältnismäßig große Korngröße, so empfiehlt sich in der Regel ein im unteren Teil dieses Bereiches liegender Materialdurchsatz, um auf einfache Weise Grünkörper mit der angestrebten hohen Dichte zu erhalten.

Hinsichtlich des Materialdurchsatzes wird vorzugsweise eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß bei der Granulation mit einem Materialdurchsatz gearbeitet wird, der in dem durch die nachfolgend genannten Eckpunkte definierten Flächenbereich des durch die den Materialdurchsatz (kg/m².h) angegebene Abszisse und durch die den Medianwert d_{50} der Korngröße (mittlere Korngröße d_{50}) des Magnesiumoxids angegebene Ordinate gebildeten Flächenquadranten liegt, wobei die Eckpunkte dieses Flächenbereiches annähernd bei:

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| A) 21 µm - 25 kg/m ² .h | B) 21 µm - 70 kg/m ² .h |
| C) 3,0 µm - 220 kg/m ² .h | D) 0,5 µm - 220 kg/m ² .h |
| E) 0,5 µm - 75 kg/m ² .h | F) 10 µm - 25 kg/m ² .h |

- 5 -

liegen. In den zwischen den Eckpunkten D), E), F) und A) und der Abszissenachse und der Ordinatenachse gelegenen Flächenbereich ist technisch gesehen ein Arbeiten möglich, aber wirtschaftlich nicht vorteilhaft.

Es ist weiter vorteilhaft, wenn bei der Granulation eine mittlere Verweilzeit des Materials am Granulierteller von etwa $\frac{1}{2}$ h bis 2 h, vorzugsweise etwa 1 h, eingehalten wird. Hierzu kann die Bordhöhe des Granuliertellers so gewählt werden, daß ein dynamischer Tellerinhalt zustandekommt, der die Einhaltung der vorgesehenen mittleren Verweilzeit des Materials im Granulierteller bei der jeweils vorliegenden, gegebenen Tellerneigung gewährleistet.

Es ist es dabei günstig, wenn ein Granulierteller, dessen Bordhöhe größer ist als $\frac{1}{4}$ des Tellerdurchmessers, verwendet wird. Die Neigung β , die der Granulierteller in bezug auf die Horizontale hat, wird vorteilhaft zwischen 55° und 65° gewählt.

Die Drehzahl des Granuliertellers wird zweckmäßig auf empirischem Wege so gewählt, daß der Feinanteil des im Granulierteller befindlichen Materials bis kurz vor den oberen Scheitelpunkt des Granuliertellers in Drehrichtung mitgenommen wird; so kann ein gleichmäßiger Tellerbetrieb und eine maximale Klassierung der Granalien erzielt werden.

Als Granulationsbindemittel kann im einfachsten Fall Wasser verwendet werden, wobei die Zugabemenge empirisch unter Beobachtung der entstehenden Granalien festgelegt werden kann, und man trachtet dabei, mit einer möglichst geringen Bindemittelmenge das Auslangen zu finden. Bei richtig dosierter Bindemittelmenge ergeben sich Granalien mit glatter Oberfläche. Wird zu viel Bindemittel (z.B. Wasser) zugegeben, ergibt sich meist ein brombeerartiges Aussehen der Granalien; wird zu wenig Bindemittel (z.B. Wasser) zugegeben, ergeben sich Granalien, deren Oberfläche ein golfballartiges Aussehen (Eindellungen an der Oberfläche) aufweist. Die Verwendung von Wasser als Granulationsbindemittel hat den Vorteil, daß durch das Bindemittel keine Fremdstoffe in die Granalien einge-

- 6 -

bracht werden, welche sich gegebenenfalls störend auswirken könnten.

Es muß beim Sinterbrand von nur mit Wasser gebundenen Grünkörpern vorsichtig vorgegangen werden, weil nur mit Wasser gebundene Granalien beim Aufheizen im Bereich von etwa 400°C bis 700°C einen Festigkeitsabfall erleiden. Dem kann dadurch begegnet werden, daß als Granulationsbindemittel eine wässrige Lösung oder Suspension eines bindenden Stoffes, der beim Sinterbrand praktisch rückstandsfrei verflüchtigt oder als Rückstand Magnesiumoxid bildet, wie z.B. Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid oder Magnesiumlignosulfonat (Sulfitablauge), verwendet wird.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die Zeichnung und auf die Beispiele weiter erläutert.

In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 ein Beispiel einer mit einem Granulierteller versehenen Granuliertorrichtung in Seitenansicht,

Fig. 2 einen Granulierteller in Ansicht von vorne, und

Fig. 3 einen solchen Granulierteller in einem der Linie III-III in Fig. 2 entsprechend geführten Schnitt; und

Fig. 4 ein Diagramm zur Wahl des Materialdurchsatzes bei bestimmter gegebener Korngröße des zu verarbeitenden pulverförmigen Magnesiumoxids.

Die in Fig. 1 dargestellte Granuliertorrichtung 1 weist einen Granulierteller 2 auf, der an einer mit einem Motor 3 versehenen Antriebseinheit 4 drehbar gelagert und zusammen mit dieser Antriebseinheit auf einem Traggestell 5 schwenkbar angeordnet ist. Es kann dabei mit einer Verschwenkeinrichtung 6 die Neigung β des Granuliertellers 2 in bezug auf die Horizontale 7 eingestellt werden. Die Drehzahl des Granuliertellers ist einstellbar. Der Granulierteller 2 hat einen vorzugsweise ebenen (d.h. ohne Einbauten, Stufen oder dgl. ausgebildeten) Boden 8, an dessen Umfangsrand entlang ein Bord 9 vorgesehen ist. Es ist bei dieser Ausführungsform der Granuliertorrichtung der Bord 9 an Haltern 21 höhenverstellbar geführt, so daß die Höhe h des Bordes auf den jeweils gewünschten Wert einstellbar ist. Ein Träger 22, der am Gestell 5 befestigt

- 7 -

ist, ist für die Anbringung von Hilfseinrichtungen, wie einer Sprüheinrichtung oder eines Schabers, vorgesehen.

In den Fig. 2 und 3 ist die Funktionsweise bei einem auf einem Granulierteller 2 ausgeführten Granuliertvorgang schematisch angedeutet. Das pulverförmige Material, aus dem die Grünkörper durch Aufbaugranulation gebildet werden, wird bei 10 auf den Granulierteller aufgegeben und im Granulierteller durch die Drehung desselben, welche durch den Pfeil 11 angedeutet ist, in Drehrichtung mitgenommen. Sobald die auf die Teilchen wirkende Schwerkraft überwiegt, was in dem in Fig. 2 dargestellten Beispiel im Bereich 12 stattfindet, fallen die Teilchen wieder in den unteren Bereich 13 des Granuliertellers 2 zurück. Im Bereich 20 wird Bindemittel, z.B. Wasser, in den Granulierteller eingesprüht. Es lagern sich dadurch im Zuge der kollernden Bewegung des im Granulierteller befindlichen Materials die Teilchen aneinander an und bilden kugelartige Granalien, die sich im Zuge des Granuliertvorganges durch fortlaufendes Anlagern weiteren Materials vergrößern. In Drehrichtung 11 gesehen fallen im Bereich 12 zuerst die größeren Granalien bzw. Körper 14, dann die mittelgroßen Granalien 15 und schließlich die den Feinanteil bildenden Teilchen 16 in den unteren Bereich 13 des Granuliertellers zurück. Die Lage des Bereiches 12, bis zu dem die Teilchen im Granulierteller durch dessen Drehung mitgenommen werden, kann durch Wahl der Drehzahl des Granuliertellers verändert werden. Vorzugsweise wird die Drehzahl des Granuliertellers so eingestellt, daß die den Feinanteil bildenden Teilchen 16 bis kurz vor den oberen Scheitelpunkt 17 des Granuliertellers 2 mitgenommen werden. Es wird durch eine solche Einstellung die selbsttätige Größenklassierung im Granulierteller 2 dahingehend, daß sich im unteren Bereich 13 des Granuliertellers, wie Fig. 3 zeigt, zuunterst die den Feinanteil bildenden Teilchen 16 und zuoberst die größeren Granalien bzw. Körper 14 befinden, unterstützt. Wird fortlaufend pulverförmiges Material dem Granulierteller zugeführt, was über eine Dosiervorrichtung, z.B. eine Dosierbandwaage vorgenommen werden kann, erfolgt selbsttätig fortlaufend ein Austragen der größten

- 8 -

Granalien 14 über den Rand des Bordes 9 des Granuliertellers 2, wie bei 18 angedeutet ist. Diese Granalien 14 stellen die durch die Aufbaugranulation gebildeten Grünkörper dar. Die kleineren bzw. mittelgroßen Granalien 15 nehmen, solange sie im Granulierteller 2 sind, durch Anlagerung von das Feinmaterial bildenden Teilchen 16 laufend an Größe zu.

B e i s p i e l 1:

Es wurde in einen Granulierteller mit einem Durchmesser von 1000 mm und einer Bordhöhe von 500 mm, welcher einen ebenen Boden ohne Einbauten, Stufen oder dgl. aufwies und dessen Boden in einem Winkel $\beta = 60^\circ$ zur Horizontalen geneigt war, fortlaufend pulverförmige synthetische, kaustisch gebrannte Magnesia in einer Menge von $100 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ bezogen auf die $0,785 \text{ m}^2$ große Fläche des Granuliertellers eingetragen. Zum Eintragen wurde eine Dosierbandwaage benützt. Gleichzeitig wurde als Bindemittel Wasser in einer Menge von 200 l pro t Magnesia über ein Regelventil, einen Mengemesser und eine Fächerdüse in den Granulierteller eingesprüht. Alternativ wurde auch ein wässriges Bindemittel in Form einer wässrigen Lösung von Magnesiumlignosulfat oder Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat verwendet. Die Drehzahl des Granuliertellers wurde im Bereich von 18 - 21 U/min empirisch so eingestellt, daß der Feinanteil des im Granulierteller befindlichen Materials durch die Drehung bis in die Nähe des oberen Scheitelpunktes des Granuliertellers mitgenommen wurde. Es wurden fortlaufend Granalien mit einem Durchmesser zwischen 10 und 25 mm ausgetragen. Zur Verhinderung des Haftenbleibens von Material am Granulierteller war ein am Gestell der Granulierungsvorrichtung angebrachter Schaber vorgesehen. Durch die Zugabe des wässrigen Bindemittels zum Magnesiumoxid ergibt sich eine Erwärmung des Inhaltes des Granuliertellers wegen der bei der Reaktion $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ freiwerdenden Reaktionsenthalpie. Dadurch hatten die ausgetragenen Granalien eine Temperatur von $130-150^\circ\text{C}$. Die Granalien hatten bei Verwendung von Wasser als Bindemittel eine Punktdruckfestigkeit von ca. 1000 - 1300 N. Die Rohdichte der die Grünkörper darstellenden Granalien war $2,2 - 2,5 \text{ g/cm}^3$ im getrockneten Zustand. Diese Granalien bzw.

- 9 -

Grünkörper wurden anschließend bei 2000°C gebrannt und hatten nach dem Brand eine Dichte von 3,41 g/cm³.

Beispiele 2 bis 14 :

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, wobei als Ausgangsmaterial vier verschiedene Typen von kaustisch gebrannter Magnesia verwendet wurden, deren mittlere Korngröße (Medianwert d_{50} , d.i. jene Korngröße, bei der 50 % des Materials kleiner als der angegebene Wert sind) und deren Zusammensetzung in Gew.-% (auch %-Masse genannt) in der nachfolgenden Tabelle 1 spezifiziert sind. Die bei den einzelnen Beispielen verwendeten Materialien, deren Mengen und die Analysenwerte der erhaltenen Produkte sowie die jeweils beim Brand der Grünkörper angewendeten Temperaturen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angeführt. In Fig. 4 sind die bei den einzelnen Beispielen vorgesehen gewesenen Paarungen von Materialdurchsatz (Materialzufuhr zum Granulierteller) und mittlerer Korngröße der jeweils verwendeten Magnesia eingetragen und es ist weiter der im Rahmen der Erfindung bevorzugt vorgehene Arbeitsbereich, der innerhalb des durch die Eckpunkte A) bis E) verlaufenden Linienzuges liegt, eingezeichnet.

- 10 -

TABELLE 1

Zusammensetzung des Magnesiumoxids	Typ des Magnesiumoxids			
	1. Synthetische Magnesia		2. Magnesia erbrannt aus nat. Magnesit (MgCO_3)	
	1 a	1 b	2 a	2 b
mittlere Korngröße d_{50} [µm]	0,9	3,0	16,3	20,1
GV [%]	1,57		3,3	
Fe_2O_3 "	0,02		5,37	
CaO "	0,42		1,92	
SiO_2 "	0,03		0,42	
MgO (geglüht) "	99,45		91,8	

WO 92/04111

PCT/AT91/00096

- 11 -

TABELLE 2

Bef.- spiel Nr.	Typ Kaust. MgO-Mehl lt. Tafel	Mittlere Korngröße MgO-Mehl (d ₅₀) [µm]	Zufuhr MgO-Mehl [kg/m ² .h]	Zufuhr Bindemittel (H ₂ O) [l/t MgO]	Punktdruck- festigkeit der grünen Granalien [N]	Glühver- lust der grünen Granalien [%]	Durchmesser der grünen Granalien [mm]	Rohdichte der grünen Granalien [g/cm ³]	Brenn- temp. [°]	Rohdichte der Granalien nach Brand [g/cm ³]
1	1 a	0,9	100	ca. 200		12 - 14			2000	3,41 3,35 3,30
2			160							
3			220							
4	1 b	3,0	100		1000 - 1300	11 - 13	10 - 25	2,2 - 2,5		3,38 3,33 3,32
5			160							
6			220							
7	2 a	16,3	50			5 - 7		2,0 - 2,2	1800	3,44 3,37 3,32 3,25
8			60							
9			75							
10			135							
11	2 b	20,1	50	ca. 150						3,42 3,39 3,31 3,20
12			60							
13			75							
14			135							

* trocken

- 12 -

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von grobkörniger Sintermagnesia, bei dem von einem pulverförmigen Magnesiumoxid ausgegangen wird, dieses zu Grünkörpern verarbeitet wird und die Grünkörper einem Sinterbrand bei hoher Temperatur unterworfen werden, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem aktiven reaktionsfähigen pulverförmigen Magnesiumoxid mit einer Korngröße $< 0,15 \text{ mm}$ durch Aufbaugranulation auf einem Granulierteller bei einem Materialdurchsatz von weniger als 250 kg MgO/m^2 Tellerfläche und Stunde die Grünkörper, welche einem Sinterbrand unterworfen werden, gebildet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gemahlenes kaustisches Magnesiumoxid, welches vorzugsweise eine Korngrößenverteilung, bei der 90 % des Materials kleiner als $0,1 \text{ mm}$ sind, aufweist, zu den Grünkörpern verarbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Materialdurchsatz zwischen 35 und 220 kg MgO , vorzugsweise zwischen 50 und 120 kg , pro m^2 Tellerfläche und Stunde gehalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Granulation mit einem Materialdurchsatz gearbeitet wird, der in in dem durch die nachfolgend genannten Eckpunkte definierten Flächenbereich des durch die den Materialdurchsatz ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$) angegebende Abszisse und durch die den Medianwert \bar{d}_{50} der Korngröße (mittlere Korngröße \bar{d}_{50}) des Magnesiumoxids angegebende Ordinate gebildeten Flächenquadranten liegt, wobei die Eckpunkte dieses Flächenbereiches annähernd bei:

- | | | | | | |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------------|
| A) $21 \text{ } \mu\text{m}$ | - | $25 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ | B) $21 \text{ } \mu\text{m}$ | - | $70 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ |
| C) $3,0 \text{ } \mu\text{m}$ | - | $220 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ | D) $0,5 \text{ } \mu\text{m}$ | - | $220 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ |
| E) $0,5 \text{ } \mu\text{m}$ | - | $75 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ | F) $10 \text{ } \mu\text{m}$ | - | $25 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ |

liegen..

- 13 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Granulation eine mittlere Verweilzeit des Materials am Granulierteller von etwa 1/2 h bis 2 h, vorzugsweise etwa 1 h, eingehalten wird.

~~6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Granulierteller, dessen Bordhöhe größer ist als $\frac{1}{4}$ des Tellerdurchmessers, verwendet wird.~~

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer zwischen 55° und 65° zur Horizontalen verlaufenden Neigung β des Granuliertellers gearbeitet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Granulationsbindemittel Wasser verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Granulationsbindemittel eine wässrige Lösung oder Suspension eines bindenden Stoffes, der beim Sinterbrand praktisch rückstandsfrei verflüchtigt oder als Rückstand Magnesiumoxid bildet, wie z.B. Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid oder Magnesiumlignosulfonat, verwendet wird.

1/3

FIG. 1

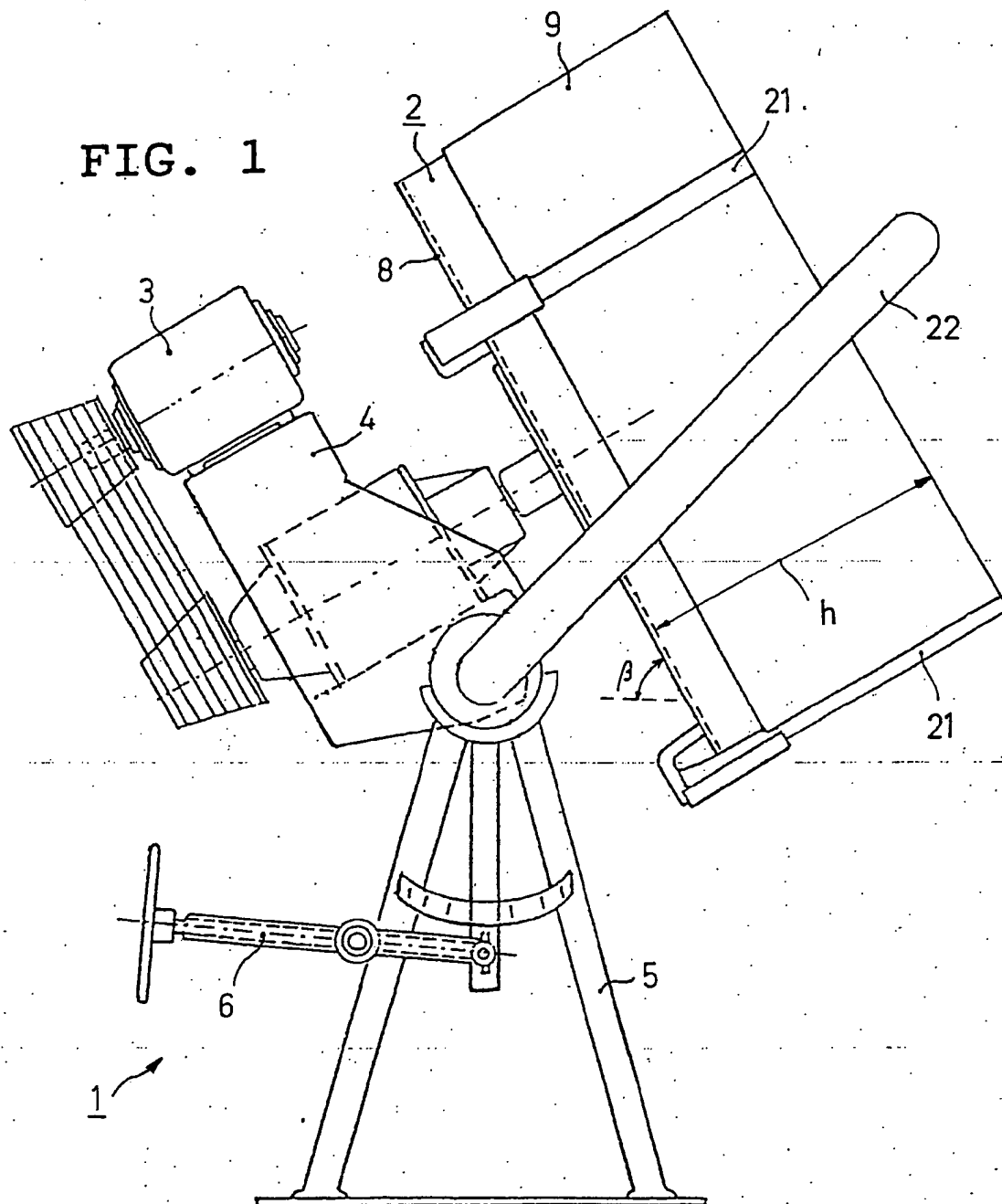


FIG. 3

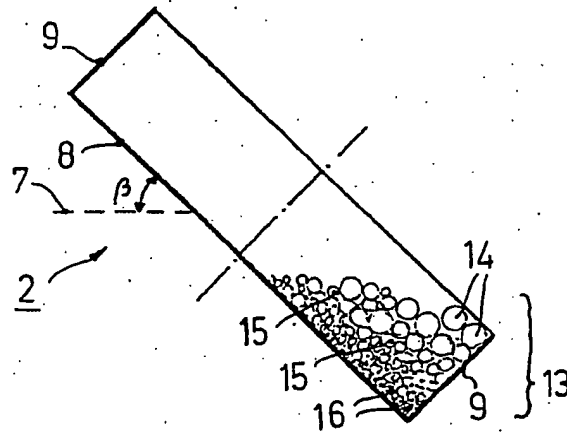
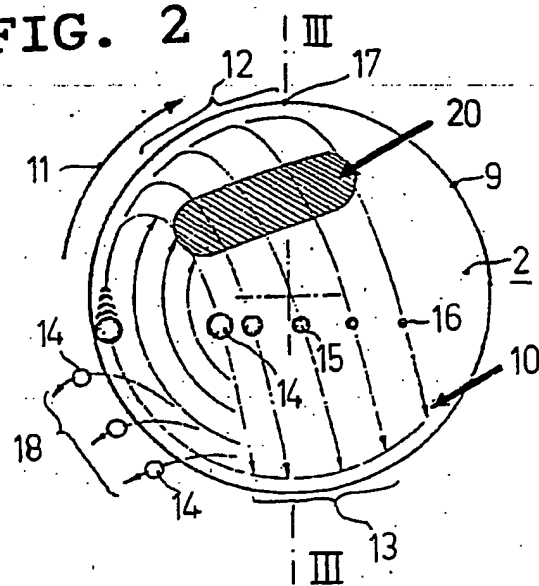
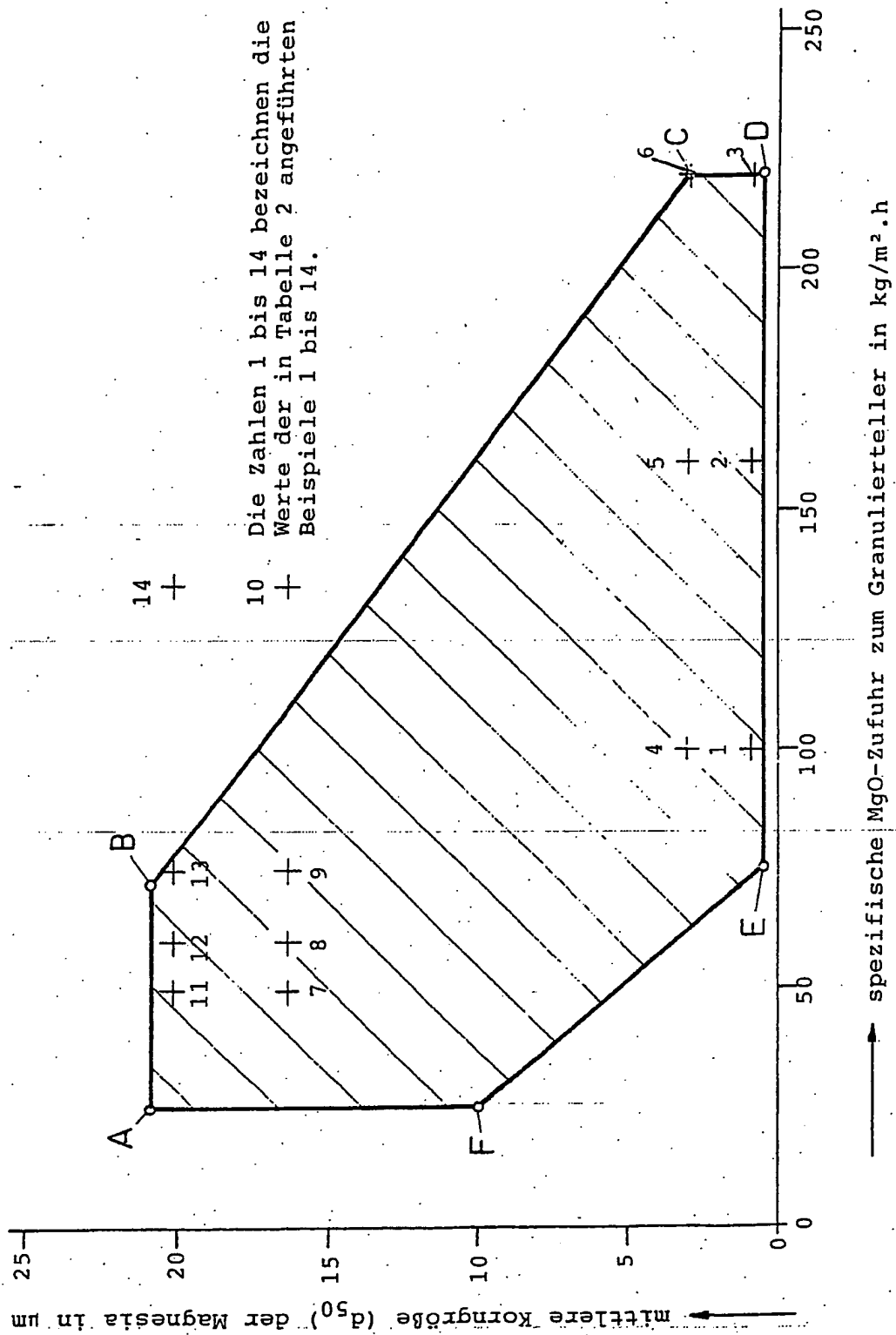


FIG. 2



3/3

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT91/00096

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5 B01J 2/14; C01F 5/02; C04B 35/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.5	B01J; C01F; C04B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 2 579 886 (ARTHUR W. VETTEL) 25 December 1951	
A	GB, A, 1 376 325 (MESSER GRIESHEIM G.M.B.H.) 4 December 1974	
A	EP, A, 0 013 182 (OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION) 9 July 1980	
A	GB, A, 2 046 658 (MTA MUESZAKI) 19 November 1980	

<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
21 October 1991 (21.10.91)		31 October 1991 (21.10.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. AT 9100096 SA 50386

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 21/10/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2579886		None	
GB-A-1376325	04-12-74	DE-A- 2062634	29-06-72
		FR-A- 2118491	28-07-72
		NL-A- 7116646	20-06-72
EP-A-0013182	09-07-80	US-A- 4251475	17-02-81
		AU-B- 525869	02-12-82
		AU-A- 5412679	03-07-80
		CA-A- 1155945	25-10-83
		WO-A- 8001357	10-07-80
GB-A-2046658	19-11-80	DE-A- 3005937	21-08-80

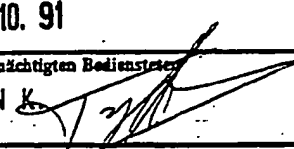
EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/AT 91/00096

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 B01J2/14 ; C01F5/02 ; C04B35/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	B01J ; C01F ; C04B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US,A,2 579 886 (ARTHUR W. VETTEL) 25. Dezember 1951	
A	GB,A,1 376 325 (MESSER GRIESHEIM G.M.B.H.,) 4. Dezember 1974	
A	EP,A,0 013 182 (OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION) 9. Juli 1980	
A	GB,A,2 046 658 (MTA MUESZAKI) 19. November 1980	
<p>⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden I. oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts	
21. OKTOBER 1991	31. 10. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	PYFFEROEN 	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

AT 9100096
SA 50386

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21/10/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2579886		Keine	
GB-A-1376325	04-12-74	DE-A- 2062634	29-06-72
		FR-A- 2118491	28-07-72
		NL-A- 7116646	20-06-72
EP-A-0013182	09-07-80	US-A- 4251475	17-02-81
		AU-B- 525869	02-12-82
		AU-A- 5412679	03-07-80
		CA-A- 1155945	25-10-83
		WO-A- 8001357	10-07-80
GB-A-2046658	19-11-80	DE-A- 3005937	21-08-80

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.